



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

**This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.**

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0070059 호  
Application Number 10-2003-0070059

출 원 년 월 일 : 2003년 10월 08일  
Date of Application OCT 08, 2003

출 원 인 : (주)프탈로스  
Applicant(s) Phthalos Co., Ltd

2004 년 11 월 1 일

특 허 청

COMMISSIONER



**BEST AVAILABLE COPY**

【서지사항】

1. 출원인] 특허출원서  
 2. 권리구분] 특허  
 3. 신청처] 특허청장  
 4. 조번호] 0009  
 5. 출원일자] 2003.10.08  
 6. 재특허분류] G03G 005/04  
 7. 명칭의 명칭] 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법 및  
 이로부터 제조된 새로운 결정형의 옥시티타늄 프탈로시아  
 닌 전하발생물질  
 8. 명칭의 영문명칭] Method for Preparing Oxytitanium Phthalocyanine  
 Charge Generating Material and the New-Type  
 Oxytitanium Phthalocyanine Charge Generating Material  
 Therefrom  
 9. 출원인] ( 주)프탈로스  
 10. 명칭] 1-2003-011872-1  
 11. 출원인코드] 1-2003-011872-1  
 12. 대리인] 특허법인씨엔에스  
 13. 명칭] 9-2003-100065-1  
 14. 대리인코드] 9-2003-100065-1  
 15. 지정된변리사] 손원 .염승윤  
 16. 지정된변리사] 2003-048191-2  
 17. 포괄위임등록번호] 2003-048191-2  
 18. 명칭자] 권종호  
 19. 성명의 국문표기] KWON, Jong Ho  
 20. 성명의 영문표기] 690518-1120626  
 21. 주민등록번호] 612-839  
 22. 우편번호] 부산광역시 해운대구 좌동 1412 동부아파트 106동 401호  
 23. 주소] KR  
 24. 국적] KR  
 25. 명칭자] 정기석  
 26. 성명의 국문표기] JUNG, Gi Suck  
 27. 성명의 영문표기] 740710-1122512  
 28. 주민등록번호] 740710-1122512

【우편번호】 608-811  
【주소】 부산광역시 남구 대연1동 871-18 대동빌라 4차 102호  
【국적】 KR  
▶명자)  
【성명의 국문표기】 손우호  
【성명의 영문표기】 SON,Woo Ho  
【주민등록번호】 741008-1899815  
【우편번호】 608-811  
【주소】 부산광역시 남구 대연1동 876-13 명진프라임빌 701호  
【국적】 KR  
▶명자)  
【성명의 국문표기】 박성수  
【성명의 영문표기】 PARK,Sung Soo  
【주민등록번호】 560121-1100911  
【우편번호】 608-090  
【주소】 부산광역시 남구 용호동 176-30 엘지메트로시티 129동 302호  
【국적】 KR  
▶명자)  
【성명의 국문표기】 신준식  
【성명의 영문표기】 SHIN,Jun Sick  
【주민등록번호】 771205-1114118  
【우편번호】 614-821  
【주소】 부산광역시 부산진구 당감4동 731-9  
【국적】 KR  
▶명자)  
【성명의 국문표기】 송승욱  
【성명의 영문표기】 SONG,Seung Wook  
【주민등록번호】 780228-1110110  
【우편번호】 614-803  
【주소】 부산광역시 부산진구 기아3동 212-4  
【국적】 KR  
▶사참구] 청구  
도기공개] 신침

비지]	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 심사청구, 특허법 제64조의 규정에 의한 출원 공개를 신청합니다. 대리인 특허법인씨엠에스 (인)	
수수료]		
【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	5 면	5,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	13 항	525,000 원
【합계】	559,000 원	
【감면사유】	소기업 (70%감면)	
【감면후 수수료】	167,700 원	
첨부서류]	1. 요약서·명세서(도면)_1종 2. 소기업임을 증명하는 서류_1종	

【요약서】

1. 약

본 발명은 옥시타눔 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법 및 이로부터 제조 옥시타눔 프탈로시아닌 전하발생물질에 관한 것으로, 30-100중량%의 농도를 갖 황산과 옥시타눔 프탈로시아닌 크루드를 100:1 ~ 1:1의 비율로 혼합하고, 분쇄제로 지르코니아비드 혹은 유리비드를 이용하여 습식 분쇄장치에서 -20 ~ 60℃, 1-24시간동안 균질하게 분쇄한 후, 용매를 이용하여 분쇄물로부터 상기 분쇄매체를 분리제거하는 것을 특징으로 하는 옥시타눔 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법 및 이로부터 제조된 옥시타눔 프탈로시아닌 전하발생물질이 제공된다.

본 발명에 의하면 고가이면서 다루기 힘든 트리플루오로아세트산이나 펜타플루오로프로피온산 등을 사용하지 않고도 고품질의 옥시타눔 프탈로시아닌 전하발생물을 제조할 수 있다.

2. 표도

3. 인어

옥시타눔 프탈로시아닌, 황산, 습식 분쇄장치, 전하발생물질, 유기광전도체

【명세서】

발명의 명칭]

옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법 및 이로부터 제조된 새로운 결  
정의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질(Method for Preparing Oxytitanium  
halocyanine Charge Generating Material and the New-Type Oxytitanium  
halocyanine Charge Generating Material Therefrom)

2면의 간단한 설명]

- 도 1- 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루즈의 X-선 회절 패턴
- 도 2- 실시예 1에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 3- 실시예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 4- 실시예 3에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 5- 비교예 1에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 6- 비교예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 7- 비교예 3에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 8- 비교예 4에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 9- 비교예 5에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
- 도 10- 옥시티타늄 프탈로시아닌의 전기적 특성을 측정하기 위해 본 발명에서

용된 광전도체 드럼의 단면도

\*도면의 주요 부호에 대한 설명

1 -- 산화막처리된 알루미늄 드럼

## 2 -- 전하발생층

## 3 -- 전하수송층

### 발명의 상세한 설명】

#### 발명의 목적】

#### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법에 관한 것으로, 다 상세하게는 황산을 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드와 격렬히 혼합하고 습식 분장치를 이용하여 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조하는 방법 및 이로써 제조된 새로운 결정형의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질에 관한 것이다.

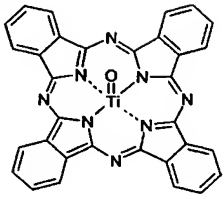
가시광선영역에서 높은 감광성을 갖는 광전도체들은 복사기, 프린터 등에 광범하게 사용되고 있다. 이러한 광전도체로는 셀레늄, 산화아연, 황화카드뮴 및 다른 기 전하발생물질을 주성분으로 하는 감광층을 전도성 지지체위에 도포한 것이 널리 용되어왔다. 그러나, 이러한 무기 전하발생물질은 감광성, 열적 안정성, 내수성, 구성 및 복사기나 프린터용으로서 요구되는 다른 물성에 있어서 만족스럽지 못하였. 예를 들면, 황화카드뮴을 사용한 광전도체는 내수성 및 내구성에 있어서 열등하고 산화아연을 사용한 광전도체 역시 내구성에 문제가 있었다. 또한 셀레늄 및 황카드뮴을 사용한 광전도체들은 이들의 제조 및 취급에 제한이 따르는 단점이 있다.

이러한 무기 전하발생물질의 문제점을 해결하기 위해 다양한 유기 전하발생물질이 연구되고 있다. 여러 가지 유기 전하발생물질들 중에서 옥시티타늄 프탈로시아이 높은 감광성, 우수한 내구성, 뛰어난 열적 안정성 등으로 인해 널리 사용되고 다.

옥시티타늄 프탈로시아닌은 주로 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-다이미노이소인돌린 주원료로하고 티타늄원으로는 사염화티탄이나 테트라알콕시티탄을 사용하여 N-메 피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 160-200℃에서 6-12시간등 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성되며 이렇게 합성된 상태를 크루드 상태라고 다. 일본 특허 제62-256865호에서는 1,2-디시아노벤젠과 사염화티탄을 사용하는 방 음, 미국 특허 제4,971,877호에서는 1,3-다이미노이소인돌린과 테트라알콕시티탄을 사용하는 방법을, 일본 논문 Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1001-1005, 1995에서는 2-디시아노벤젠과 테트라부콕시티탄을 사용하는 방법을 기술하고 있다. 이렇게 얻 진 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 입자가 크며 전자사진 특성 또한 나빠서 전 발생물질로서 사용될 수 없다. 따라서 적절한 후처리 가공공정을 거쳐야만 높은 감 성을 갖는 전하발생물질로서 사용될 수 있다. 옥시티타늄 프탈로시아닌의 구조식은 다음의 화학식 1과 같다.



화학식 1)



미국 특허 제 5,164,493호에는 합성된 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드들 트리플루오로아세트산과 디클로로메탄의 혼합용액에 녹인 후 메탄올과 물의 혼합용액에서 재결정시키는 방법으로 브래그각  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $8.9 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $18.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $19.9 \pm 0.2^\circ$ ,  $25.6 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.3 \pm 0.2^\circ$ ,  $28.8 \pm 0.2^\circ$ ,  $29.4 \pm 0.2^\circ$  및  $36.4 \pm 0.2^\circ$ 에서 X-회절 특성 피크를 가지는 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조하는 방법 기술하고 있다. 그러나, 이 공정은 트리플루오로아세트산을 사용하므로 다량의 유가스가 발생하며 다루기 힘든 공정단계들을 포함하고 있을 뿐만 아니라 트리플루오로세트산은 가격이 비싸 생산 단가가 높은 단점이 있다.

미국 특허 제 5,252,417호에는 트리플루오로아세트산보다 훨씬 가격이 저렴한 황산을 사용하여 브래그각  $7.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $9.1 \pm 0.2^\circ$ ,  $11.2 \pm 0.2^\circ$ ,  $13.5 \pm 0.2^\circ$ ,  $14.4 \pm 0.2^\circ$ ,  $24.0 \pm 0.2^\circ$ ,  $27.2 \pm 0.2^\circ$  및  $28.8 \pm 0.2^\circ$ 에서 X-선 특성 피크를 가지는 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조하는 방법이 기술되어 있는데 이 방법에는 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드들 과량의 진한 황산 - 크루드 양 대비 약 50배를 사용하여 녹인 후 메탄올을 풀과 혼합한 용액에서 재결정시킨다. 이 방법

과량의 황산을 사용하기 때문에 중화비용이 많이 소요되며 또한 상온 이하에서 크드를 녹여야 하므로 점도의 상승으로 인해 황산의 사용량을 줄이는데는 한계가 있다.

미국 특허 제 5,786,121호에는 펜타플루오로프로피온산과 할로겐화알칸 혹은 할로겐화방향족 화합물을 혼합한 혼합용액에 지방족 술폰산이나 방향족 술폰산을 첨가로 부가한 후 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드를 용해시키고 물과 메탄올의 혼합용액에서 재결정시켜서 전하발생물질에 적합한 옥시타늄 프탈로시아닌을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이 방법에서는 펜타플루오로프로피온산을 사용하므로 트리플루오로아세트산을 사용하는 공정에 비해 훨씬 많은 유해 가스가 발생하고 다루기 힘든 물질을 사용하며 가격 또한 비싸므로 생산 단가가 높을 뿐만 아니라 공정의 위험성도 높을 것이다.

따라서, 전하발생물질용 옥시타늄 프탈로시아닌을 제조하는데 있어서, 트리플루오로아세트산이나 펜타플루오로프로피온산 등과 같은 고가이면서 다루기 힘든 물질을 사용하지 않고 보다 저렴하면서 다루기 쉬운 물질을 사용하여 고품질의 전하발생물질로써 사용될 수 있는 옥시타늄 프탈로시아닌 제조방법이 요구된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

이에 본 발명의 목적은 저가이면서 다루기 쉬운 물질을 이용하여 고품질의 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조할 수 있는 방법을 제공하려는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로부터 제조된 고품질의 옥시티타늄 프탈로이닌 전하발생물질을 제공하려는 데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체를 제공하려는 데 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 일견지에 의하면, 30-100중량%의 농도를 갖는 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 100:1 ~ 1:1의 비율로 혼합하고, 분쇄매체로 지르코니아비드 혹은 유리비드를 이용하여 습식 분쇄장치에서 -20 ~ 60℃, 0.1-24시간동안 균질하게 분한 후, 용매를 이용하여 분쇄물로부터 상기 분쇄매체를 분리제거하는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 다른 견지에 의하면, 상기 방법으로부터 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질이 제공된다.

본 발명의 또 다른 견지에 의하면, 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질 사용하여 제조된 광전도체가 제공된다.

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 혼합물을 지르코니아비드 유리비드와 같은 분쇄매체를 이용하여 습식 분쇄장치에서 분쇄하고 용매를 이용하

그 분쇄물로부터 상기 분쇄매체를 분리 제거하여 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발 물질을 제조한다.

본 발명에 사용되는 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드는 일반적으로 이 기술분야 알려진 방법에 의해 제조된 것일 수 있다. 예를들어, 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-이미노이소인돌린을 주원료로하고 티타늄원으로는 사염화티탄이나 테트라알콕시티을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 0-200℃에서 6-12시간동안 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성된 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드가 사용될 수 있다. 도 1에 본 발명에 사용된 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절 패턴을 나타내었다.

황산과 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드는 100:1 ~ 1:1의 비율로 혼합한다. 이 황산은 30-100중량%의 농도를 갖는 것을 사용한다. 만일 황산의 농도가 30중량%미 이거나 황산에 비해 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드의 혼합비가 1:1 보다 많을 경우에는 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드가 황산에 잘 녹지 않고 서로 덩어리지는 문점이 발생할 수 있다. 바람직하게 황산은 50-80중량%의 농도를 갖고 황산과 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드의 혼합비는 50:1 ~ 10:1인 것을 사용한다.

습식 분쇄장치는 아트리티, 샌드밀 또는 톨밀과 같은 교반형 습식분쇄기, 레드 밀과 같은 분산기, 볼밀 또는 진동밀을 사용한다.

분쇄시 분쇄매체로는 지르코니아비드 혹은 유리비드를 사용한다. 또한 분쇄시 도는 -20 ~ 60℃로 한다. 만일 분쇄시 온도가 -20℃ 미만이거나 60℃를 넘는 경우

는 옥시티타늄 프탈로시아닌이 황산에 잘 녹지 않고 서로 덩어리지거나 분해되는  
제가 발생할 수 있다. 바람직하게는 0 - 25℃의 온도에서 행한다. 이때 분쇄 시간  
0.1-24시간으로 한다. 이러한 범위의 시간동안 분쇄해야 황산과 옥시티타늄 프탈  
시아닌 크루드가 충분히 균질하게 분쇄된다. 바람직하게는 3-5시간동안 분쇄한다.

분쇄가 완료된 후 분쇄물로부터 분쇄매체의 분리제거는 용매를 이용하여 행해진다.  
예를들어, 분쇄물에 용매를 1:4 비율로 첨가하여 분쇄물을 녹이고 그 슬러리를  
과한 다음 세척한 후 40-80℃에서 3-20시간동안 건조하여 이루어진다. 이때 세척은  
러리 여액의 pH가 중성 (약 최소 pH 7.0)이 될 때까지 진행되는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 용매는 물, 메탄올 및 에탄올 등과 같은 지방족 알코올류,  
질알코올 및 페놀과 같은 방향족 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 테트라하이드  
퓨란 등과 같은 케톤류 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

이와 같이 본 발명의 방법으로 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은  
±레그각 6.8±0.2°에서 10.0±0.2° 사이에 폭넓은 피크가 나타나고 특히 8.8±0.2°  
서 정점을 이루며 이외에도 14.2±0.2°, 24.0±0.2° 및 27.2±0.2°에서 X-선 회절  
성 피크를 가지거나 또는 브래브각 7.2±0.2°, 9.2±0.2°, 10.0±0.2°, 11.3±0.2°  
13.7±0.2°, 17.8±0.2°, 18.5±0.2°, 23.0±0.2°, 24.8±0.2°, 27.2±0.2° 및  
.8±0.2°에서 X-선 회절 특성 피크를 갖거나 또는 브래그각 7.5±0.2°,  
.4±0.2°, 13.7±0.2°, 14.8±0.2°, 18.0±0.2°, 18.8±0.2°, 23.0±0.2°, 25.1±  
2°, 27.2±0.2° 및 28.8±0.2°에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는다. 특히 상기 옥  
티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 브래그각 27.2±0.2°에서 가장 강한 X-선 회

특성 피크를 갖는다. 상기 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 광전도체, 특히 유기광전도체를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

이하에서 본 발명을 실시예와 비교예를 통하여 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이들 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

0.5궤런의 아트리트 분쇄용기 (Union Process, USA)에 지르코니아비드 720 ml를 고, 70중탕%의 농도를 갖는 황산 300 ml와 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드 50g을 기 분쇄용기에 투입하였다. 그 다음 분쇄용기의 온도를 상온이하로 유지하면서 5시 동안 분쇄하였다. 분쇄완료후, 분쇄물에 물 2000 ml를 첨가하여 희석시킨 다음 지르코니아비드를 분리하였다. 지르코니아비드를 분리한 후 남은 슬러리를 여과하고 물 이용하여 여액의 pH가 중성이 될때까지 세척하였다. 세척완료된 옥시타늄 프탈로시아닌을 60℃의 건조기에서 건조하여 48.8g의 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생질을 얻었다. 이렇게 얻어진 옥시타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절패턴을 [도 2]에 나타내었다.

옥시타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴은 다음과 같은 조건하에서 측정하였

X-선 전구: Cu

Cu K-알파 파장 (Å): 1.54056

전압 (kV) : 40.0

전류 (mA) : 100.0

출발 각 (° 2Theta) : 5.00

경지 각 (° 2Theta) : 45.00

스텝 각 (° 2Theta) : 0.020

#### 실시예 2

실시예 1에서 지르코니아비드 분리시 용매로서 물대신 물과 메탄올의 1:1 혼합액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 옥시티타늄 프탈로시년 전하발생물질을 얻었다. 건조 후 48.4g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 X-선 회절패턴을 [도 3]에 나타내었다.

#### 실시예 3

실시예 1에서 지르코니아비드 분리시 용매로서 물대신 물과 메탄올의 7:3 혼합액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 옥시티타늄 프탈로시년 전하발생물질을 얻었다. 건조 후 48.5g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 X-선 회절패턴을 [도 4]에 나타내었다.

#### 비교예 1

비이커에 70중량%의 농도를 갖는 황산 300 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 교하면서 온도를 10℃이하로 유지하였다. 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드 50g을 온도를 유지하면서 투입한 후 5시간동안 교반하였다. 교반이 완료된 후, 온도를 10 이 로 유지하면서 물 2000 ml를 부가하여 희석시킨 후 여과하였다. 여과가 완료된 후, 로 여액의 pH가 중성(적어도 pH 7.0)이 될 때까지 세척한 다음 60℃의 건조기에서 조하였다. 건조 후 48.7g의 옥시타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴 [도 5]에 나타내었다.

#### 비교예 2

비교예 1에서 물 대신 물과 메탄올의 1:1 혼합용액을 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 건조 후 48.6g의 옥시타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 6]에 나타내었다.

#### 비교예 3

비교예 1에서 물 대신 물과 메탄올의 7:3 혼합용액을 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 건조 후 48.6g의 옥시타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 7]에 나타내었다.

#### 비교예 4



옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드 10g을 트리플루오로아세트산 20ml와 디클로로탄 80ml의 혼합용액에 녹이고 15분간 교반하였다. 교반이 완료된 후 메탄올 500ml를 500ml의 혼합용액에 부가한 후 실온에서 45분간 교반하고 25분간 방치하였다. 치 후 상등액을 제거하고 메탄올 400ml을 부가한 후 실온에서 1시간동안 교반하였다. 교반이 끝난 슬러리를 여과하고 메탄올로 20ml씩 2회 세척하고 물로 20ml씩 2회 세척한 후 다시 물 100ml로 세척하고 메탄올 40ml로 세척하였다. 60℃의 건조기에서 조한 후 9.6g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 8]에 나타내었다.

#### 비교예 5

옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드 10g을 96%황산 500g에 5℃이하로 온도를 유지면서 녹인 후 2시간동안 온도를 유지하면서 교반하였다. 교반이 끝난 황산 용액을 2,000g과 메탄올 2,000g의 혼합용액에 온도를 20℃이하로 유지하면서 부가하고 온도를 유지하면서 15분간 교반하였다. 교반이 끝나면 여과를 하고 메탄올, 1%암모니아 순으로 세척을 한 후 물로서 여액의 pH가 중성 (적어도 pH 7.0)이 될 때까지 세척하였다. 건조기에서 건조한 후 9.5g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 9]에 나타내었다.

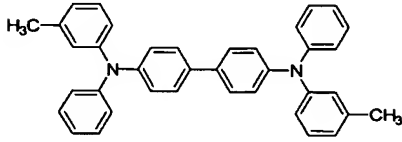
#### 시험 1

실시에 1에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 2.0g을 폴리비닐부틸알 1.0g, 테라하이드로푸란 40g, 지름 1mm인 유리구 110g과 함께 도료분산기에서 5시간동안 분

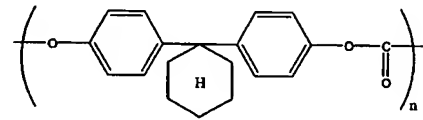
시킨 후 테트라하이드로푸란 150g을 추가하여 10분간 추가 분산하여 전하발생층 코팅액을 준비하였다. 산화막처리된 알루미늄 드럼의 표면에 준비된 전하발생층 코팅액을 0.2 $\mu$ m두께로 코팅한 후 120℃의 건조기에서 5분간 건조하였다.

200g의 모노클로로벤젠에 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘 (화학식 2) g과 폴리(4,4'-시플로헥실리덴디페닐렌 카보네이트) (화학식 3) 25g을 각각 녹여 전수송층 코팅액을 준비하였다.

화학식 2]



화학식 3]



준비된 전하수송층 코팅액은 전하발생층이 코팅된 알루미늄드럼에 다시 코팅하 120 의 건조기에서 30분간 건조하여 20 $\mu$ m의 전하수송층이 형성되도록 하여 광전도 드럼을 제조하였다.

상기와 같이 준비된 광전도 드럼의 전사사진 특성들은 하기와 같은 항목들을 분기 PDT-2000 (Quality Engineering Associates Inc, USA)을 사용하여 측정하였으며 1 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

1) 초기표면전위 (VDDP)

광전도 드럼을 -6.0kV의 코로나 대전기를 이용하여 대전시켰을 때 광전도 드럼면에 발생된 전위를 측정하였다.

2) 암감쇠 (DD5)

광전도 드럼의 표면을 -700V로 대전시킨 후 3초 후 (DD5) 드럼 표면의 전위 변화 측정하고 초기표면전위에 대한 백분율로 표시하였다.

$$\text{즉, DD5} = (\text{3초 후 표면전위} / \text{초기표면전위}) \times 100 (\%)$$

3) 감도 (E50%)

광전도 드럼의 표면을 -700V로 대전시킨 후 파장이 780nm인 단색광에 드럼 표면 노출 시켰을 때 드럼 표면의 전위가 초기 드럼 표면의 전위의 50%에 해당하는 전로 되기 위해 필요한 단색광의 세기를 측정하였다.

4) 최종전위 (VF)

드럼표면을 -700V로 대전시킨 후 파장이 780nm이고 세기가 13 J/cm<sup>2</sup>인 단색광에 c출시켰을 때 표면전위를 측정하였다.

시험 2 ~ 3

실시예 2 ~ 3에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌을 사용한 것 외에는 시험 1  
동일하게 실시하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

#### 시험 4 ~ 8

비교예 1 ~ 5에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌을 사용한 것 외에는 시험 1  
동일하게 실시하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

[표 1] 전자사진 특성 측정 결과

순	전하발생물질	VDDP (V)	DOS (Å)	ESD <sub>2</sub> (1/cm)	V <sub>F</sub> (V)
1	실시예 1	-666	92.0	0.101	-64
2	실시예 2	-682	90.2	0.108	-49
3	실시예 3	-674	90.6	0.111	-54
4	비교예 1*	-502	70.1	0.508	-108
5	비교예 2	-602	79.1	0.378	-66
5	비교예 3	-619	81.2	0.412	-74
7	비교예 4	-600	62.0	0.130	-46
3	비교예 5	-627	75.1	0.185	-108

- 전자사진 특성 측정시 드럼 표면전위가 -700V까지 대전되지 않아서 코로나 대기의 전압을 7.45kV로 설정하여 측정하였음.

**발명의 효과]**

이상에서 상술한 바와 같이 본 발명은 황산과 습식분쇄기를 결합하여 사용함으로써 황산의 농도를 낮추었을 뿐 아니라 황산의 사용량 또한 현저히 감소시켰으므로 정 중에 발생하는 폐 황산의 중화비용을 획기적으로 줄일 수 있게 한다. 아울러 비고 다투기 힘든 트리플루오로아세트산이나 펜타플루오로프로피온산 등을 사용하지 않고 고품질의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조할 수 있도록 한다.

특허청구범위]

청구항 1]

30-100중량%의 농도를 갖는 황산과 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 100:1 ~ 1의 비율로 혼합하고, 분쇄매체로 지르코니아비드 혹은 유리비드를 이용하여 습식쇄장지에서 -20 ~ 60℃, 0.1-24시간동안 균질하게 분쇄한 후, 용매를 이용하여 분출로부터 상기 분쇄매체를 분리제거하는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법.

청구항 2]

제 1항에 있어서, 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 1,2-디시아노벤젠이 1,3-디이미노이소인돌린을 주원료로하고 티타늄원으로는 사염화티탄이나 테트라알시티탄을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 0-200℃에서 6-12시간동안 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3]

제 1항에 있어서, 상기 황산은 30-100중량%의 농도를 갖는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4]

제 1항에 있어서, 상기 혼합 및 분쇄는 -20-60℃의 온도에서 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

부구항 5]

제 1항에 있어서, 상기 혼합 및 분쇄는 0.1-24시간동안 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

부구항 6]

제 1항에 있어서, 상기 습식 분쇄장치는 아트리터, 샌드밀 또는 펄밀과 같은 교형 습식분쇄기, 레드데빌과 같은 분산기, 볼밀 또는 진동밀인 것을 특징으로 하는 방법.

부구항 7]

제 1항에 있어서, 용매를 이용한 분쇄물로부터 분쇄매체의 제거는 분쇄물에 용매를 1:4 비율로 첨가하여 분쇄물을 분산시키고 그 슬러리를 여과한 다음 상기 용매를 세정한 후 40-80℃에서 3-20시간동안 건조하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

부구항 8]

제 1항 또는 7항에 있어서, 상기 용매는 물, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 지방알코올류, 펜질알코올 및 페놀로 이루어진 방향족 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 케톤류 또는 이들의 혼합물 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

부구항 9]

제 1항의 방법에 의해 제조되며, 브래그각 6.8±0.2°에서 10.0±0.2° 사이에 폭은 피크가 나타나고 특히 8.8±0.2°에서 경점을 이루며 이외에도 14.2±0.2°, 24.0



\*,

.2° 및 27.2±0.2°에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타 프탈로시아닌 전하발생물질.

궤구항 10]

제 1항의 방법에 의해 제조되며, 브래그각 7.2±0.2°, 9.2±0.2°, 10.0±0.2°, 13.4±0.2°, 13.7±0.2°, 17.8±0.2°, 18.5±0.2°, 23.0±0.2°, 24.8±0.2°, 27.2±0.2° 및 28.8±0.2°에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타 프탈로시아닌 전하발생물질.

궤구항 11]

제 1항의 방법에 의해 제조되며, 브래그각 7.5±0.2°, 11.4±0.2°, 13.7±0.2°, 18.0±0.2°, 18.8±0.2°, 23.0±0.2°, 25.1±0.2°, 27.2±0.2° 및 28.8±0.2°에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질.

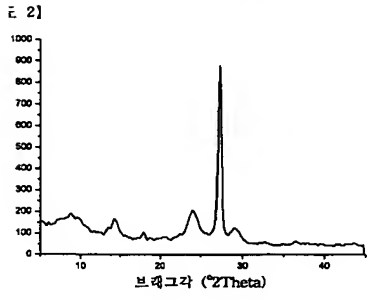
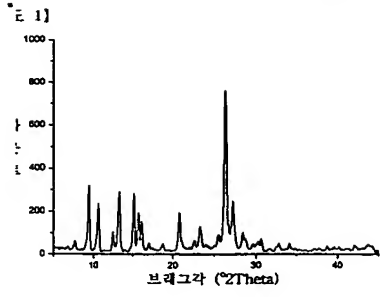
궤구항 12]

제 9항 내지 11항중 어느 한항에 있어서, 브래그각 27.2±0.2°에서 가장 강한 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질.

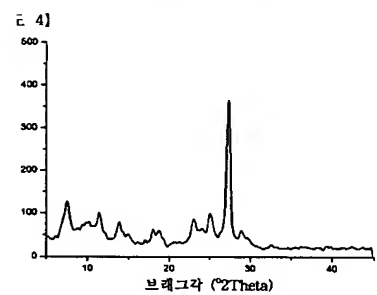
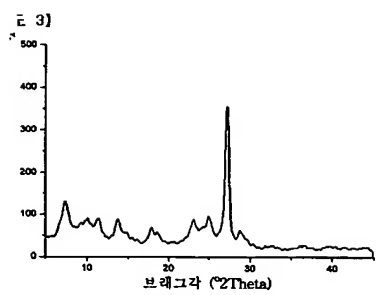
궤구항 13]

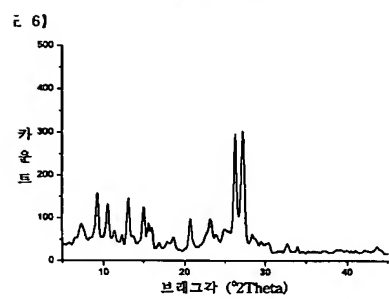
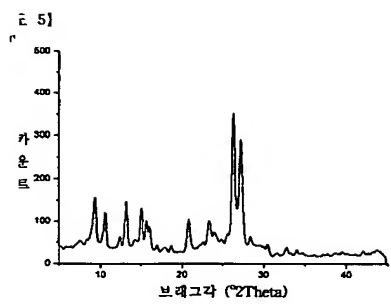
제 9항 내지 11항중 어느 한항의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체.

【도면】

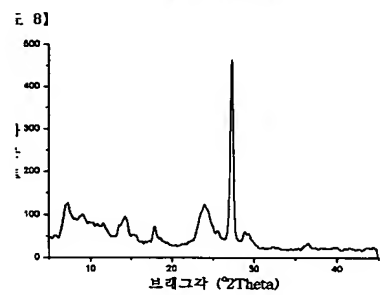
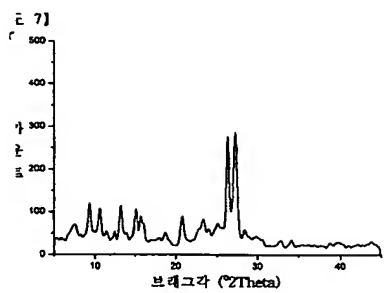


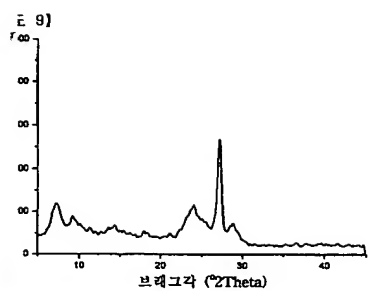
•





•





# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002564

International filing date: 07 October 2004 (07.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2003-0070059  
Filing date: 08 October 2003 (08.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 28 October 2004 (28.10.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**